



**HAL**  
open science

## Encres anciennes: l'encre ferro-gallique

Noémie Wymeersch, Isabelle Bouchat, Lauric Henry, Caroline Destree, Anne Burette, Gilles Olive

► **To cite this version:**

Noémie Wymeersch, Isabelle Bouchat, Lauric Henry, Caroline Destree, Anne Burette, et al.. Encres anciennes: l'encre ferro-gallique. SRC. L'analyse chimique, outil des experts, Oct 2012, Louvain-la-Neuve, Belgique. SRC, pp.P52, 2012. hal-00741365v2

**HAL Id: hal-00741365**

**<https://hal.science/hal-00741365v2>**

Submitted on 21 Oct 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Encres anciennes: l'encre ferro-gallique

Noemie WYMEERSCH<sup>1</sup>, Isabelle BOUCHAT<sup>a</sup>, Lauric HENRY<sup>a</sup>, Caroline DESTREE<sup>a</sup>,  
Anne BURETTE<sup>b</sup> et Gilles OLIVE<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Ecole Industrielle et Commerciale de la Ville de Namur, Rue Pépin, 2B, 5000 Namur, Belgique,*  
*email: gilles.olive@eicvn.be*

<sup>b</sup>*Abbaye de Villers-la-Ville ASBL, Rue de l'Abbaye, 55, 1495 Villers-la-Ville, Belgique*

De tout temps l'homme a utilisé des pigments naturels pour dessiner comme dans la grotte Cosquer, une grotte ornée du paléolithique située près de Marseille et datant de -27.000 à -19.000 ans.

Il existe deux grandes catégories donnant cinq familles de pigments et colorants. Les deux catégories sont les pigments et colorants naturels et la deuxième les pigments et colorants "non naturels" ou artificiels. La première famille est la famille des pigments minéraux qui contient les argiles telles que l'ocre jaune, l'ocre rouge, l'argile brune ou bien l'argile verte mais aussi les pierres telles que les lapis-lazuli ou lazurite (bleu), l'azurite (bleu plus pâle) ou la malachite (vert-turquoise). Les pigments et colorants organiques sont composés d'une part par ceux d'origine végétale qui contient entre autre l'indigo (bleu), la gaude (jaune) et la garance (rouge) qui forme la deuxième famille, et d'autre part ceux d'origine animale avec par exemple la cochenille domestique (rouge) ou le kermès des teinturiers (rouge carmin) formant ainsi la troisième famille. Parmi les pigments non naturels ou issu d'une réaction chimique (quatrième famille) citons le vert-de-gris ou bien le minium (rouge orangé). Enfin la cinquième famille, celle des divers, comprend notamment l'encre ferro-gallique, mi-végétale mi-minérale.

Tous ces pigments ont été utilisés jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle où ils ont été remplacé par les colorants de synthèses, car les pigments naturels présentent le désavantage de donner des nuances variables en fonction du pays d'origine, de la récolte. Or avec la disparition programmée du pétrole un regain pour les anciens pigments est nécessaire, car beaucoup de savoir-faire a été perdu. Dans cette logique, notre laboratoire se focalise entre autres actuellement sur l'encre ferro-gallique en collaboration avec l'abbaye de Villers-la-Ville.

L'encre ferro-gallique est le mélange d'un métal de transition, d'acide gallique et d'un liant. Une des recettes de base est typiquement le mélange aqueux de fer 3+ (souvent apporté par du sulfate de fer 2+), de noix de galle et de gomme arabique broyées. C'est l'encre noire des moines copistes. Il s'agit d'un complexe octaédrique.

Dans un premier temps la recette de base a été refaite, consistant à additionner de la poudre de noix de galle broyée à une solution aqueuse de sulfate de fer puis d'ajouter de l'eau de gomme (solution aqueuse de gomme arabique broyée et chauffée) comme liant (Recette 1). Il s'est avéré que la qualité de la noix de galle a une grande importance sur la qualité de l'encre (notamment sur le ratio sulfate de fer / noix de galle qui sera moins élevé). Il faut une noix de galle parfaitement sèche pour obtenir une bonne encre. Une des méthodes pour contourner cet inconvénient est de faire bouillir ensemble la noix de galle la plus finement broyée avec la gomme arabique et après filtration, d'ajouter le sulfate de fer (Recette 2).

Dans le but de trouver d'autres couleurs que le noir, le cuivre, le nickel et l'aluminium ont été testé sans succès avec la noix de galle: dans tous les cas une couleur brune-terre a été obtenue.

Les papiers modernes sont basiques, ce qui entraîne souvent la dégradation du complexe, car dans certains cas une jolie couleur est obtenu en solution qui se transforme immédiatement en brun-rouille lors de l'application sur le papier. Ce phénomène est pris en compte dans notre recherche de nouvelle couleur.

La recherche de substitut à la noix de galle, difficile à trouver et chère pour de la "haute" qualité, a amené à essayer des composés contenant beaucoup d'acide gallique ou supposés comme tels, comme la peau séchée de grenade, les clous de girofle ou encore la feuille de ronce séchée. Seule la peau de grenade s'est révélé être un bon substitut à la noix de galle même si le ratio sulfate de fer / noix de galle ou grenade maximum est moins élevé (10 / 1 noix de galle broyé de "haute" qualité et 5 / 1 pour la grenade séchée (selon (Recette 1)). Dans ce cas le noir est moins profond, plus bleuté. Il semble aussi que la grenade puisse complexer le nickel pour donner un vert contenant du brun avec la Recette 1 mais pas dans le cas de la Recette 2.

Comme la noix de galle est difficile à trouver et chère, il convient d'en utiliser le moins possible en proportion par rapport au sulfate de fer, qui est un produit peu onéreux et plus courant. Cependant, trop peu de noix de galle donne une encre brune au rendu bien moins satisfaisant sur le papier. Pour cette raison, différents essais ont été réalisés. Ils consistaient à faire varier les proportions en masse de sulfate de fer et de poudre de noix de galle. L'objectif était de déterminer le rapport en masse de sulfate de fer et de noix de galle maximum au-delà duquel l'encre n'est plus suffisamment noire. Avec de la noix de galle bien sèche un ratio de 10 pour 1 peut être utilisé (Recette 1).

Les pigments naturels sont connus et utilisés depuis des milliers d'années. En effet, les hommes préhistoriques les employaient déjà pour peindre des fresques dans les grottes qui les abritaient. Un exemple des plus parlant est la grotte Cosquer (-19.000 à -27.000 ans) située à proximité de Marseille.

Les pigments et colorants peuvent être classés en deux grandes catégories: les pigments et colorants naturels et les pigments et colorants dits artificiels. Ces catégories se subdivisent elles-mêmes en cinq familles. La première de ces cinq familles regroupent les pigments minéraux parmi lesquels nous retrouvons les argiles (ocre jaune, ocre rouge, argile verte, argile brune mais aussi des pierres telles que les lapis lazuli ou la malachite). Les deuxième et troisième famille, quant à elles, rassemblent les pigments et colorants organiques, c'est-à-dire l'indigo (bleu), la gaude (jaune) et la garance (rouge) tous trois d'origine végétale (famille 2) mais aussi la cochenille domestique (rouge) ou le kermès des teinturiers (rouge carmin) d'origine animale (famille 3). Les deux dernières familles concernent les pigments et colorants artificiels. L'une d'entre elle regroupe ceux qui sont issus des réactions chimiques tels que le vert de gris et le minium. La seconde classe les divers tels que les encres de type ferro-gallique, mi-végétale mi-minérale.

Tous ces pigments, bien qu'ayant été utilisés durant des siècles, ont été remplacés par des colorants de synthèse issus de l'industrie pétrolière. En effet, ils ont l'avantage de la reproductibilité dans la préparation contrairement aux pigments naturels. Mais la raréfaction du pétrole provoque un regain d'intérêt pour les préparations naturelles. C'est donc très logiquement que notre laboratoire a décidé de s'intéresser au sujet et en particulier aux encres ferro-galliques en collaboration avec l'Abbaye de Villers-la-Ville.



Grotte Cosquer



Famille 1  
Ocre rouge



Famille 2  
Gaude



Famille 3  
Cochenille



Famille 4  
Vert de gris



Famille 5  
Encre ferro-gallique

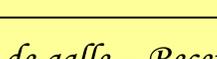


L'encre ferro-gallique est le mélange d'un métal de transition, d'acide gallique et d'un liant. Une des recettes de base est typiquement le mélange aqueux de fer 3+ (souvent apporté par du sulfate de fer 2+), de noix de galle et de gomme arabique broyées. **C'est l'encre noire des moines copistes.**

**Recette 1:** additionner la poudre de noix de galle (ou d'écorce de grenade séchée ou de clous de girofle) broyée à une solution aqueuse de sulfate de fer puis ajouter l'eau de gomme (solution aqueuse de gomme arabique broyée et chauffée).

**Recette 2:** faire bouillir 3g de noix de galle (ou d'écorce de grenade séchée) dans 50ml d'eau. Lorsque le niveau d'eau est arrivé à 45ml, dissoudre 1,5g de gomme arabique dans le mélange. Filtrer. Une fois le filtrat récolté refroidit, ajouter 1,5g sulfate de fer.

## Noix de galle – Recette 1

Proportion en masse $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /poudre de noix de galle	Résultat	Qualité de l'encre
1/2		suffisante
1/1		suffisante
3/2		suffisante
2/1		suffisante
3/1		suffisante
10/1		suffisante
20/1		insuffisante
30/1		insuffisante
50/1		insuffisante
100/1		insuffisante

## Ecorce de grenade – Recette 1

Proportion en masse $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /poudre d'écorce de grenade	Résultat	Qualité de l'encre
5/1		suffisante
10/1		insuffisante

**Clous de Girofle – Recette 1**



## Ecorce de grenade – Recette 1



**Ecorce de grenade – Recette 2**

Nickel	
--------	---

## Noix de galle – Recette 2

Qualité du broyage	Résultat	Qualité de l'encre
Ultrafin (marteau+mortier/pilon)		suffisante
Grossier (marteau seul)		insuffisante